

## 油脂安全

DOI: 10.12166/j.zgyz.1003-7969/2020.08.012

# 我国主产区油茶持久性有机污染物分布特征及相关性研究

沈丹玉<sup>1</sup>,袁新跃<sup>2</sup>,郑悦雯<sup>1</sup>,吴书天<sup>1</sup>,刘毅华<sup>1</sup>,莫润宏<sup>1</sup>,钟冬莲<sup>1</sup>,汤富彬<sup>1</sup>

(1. 中国林业科学研究院亚热带林业研究所,杭州 311400; 2. 杭州市富阳区食品安全检验检测中心,杭州 311400)

**摘要:**为了明确油茶中持久性有机污染物(POPs)的污染分布特征,利用气相色谱-三重四极杆串联质谱(GC-MS/MS)对我国主产区45个采样点135批次油茶果不同部位及对应油茶林土壤进行16种多环芳烃(PAHs)、18种多氯联苯(PCBs)和21种有机氯(OCPs)污染水平分析。同时分析油茶籽仁和油茶林土壤中主要POPs之间相关性。结果表明:油茶果各部位及油茶林土壤PAHs污染以萘、苊烯、苊萘嵌戊烷、荧蒽等低环PAHs污染较为明显;PCBs污染程度很轻,含量均在1 μg/kg以下;OCPs污染主要为狄氏剂、毒杀芬、α-六六六、硫丹、异狄氏剂和艾氏剂。油茶籽仁中荧蒽与菲具有强正相关( $R^2=0.90$ );油茶林土壤中芴与菲,䓛与苯并(a)蒽、苯并(b)荧蒽、苯并(k)荧蒽、苯并(a)芘和苯并(a)蒽,PCB138与茚并(1,2,3-cd)芘,PCB180与苯并(g,h,i)芘,p,p'-DDE与o,p'-DDT,p,p'-DDD之间均具有较强相关性( $R^2=0.81\sim0.98$ )。

**关键词:**油茶;持久性有机污染物(POPs);分布特征;相关性

中图分类号:X592;X830 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2020)08-0055-06

## Distribution characteristics of persistent organic pollutants in *Camellia oleifera* in the main producing areas of China and their correlations

SHEN Danyu<sup>1</sup>, YUAN Xinyue<sup>2</sup>, ZHENG Yuewen<sup>1</sup>, WU Shutian<sup>1</sup>, LIU Yihua<sup>1</sup>, MO Runhong<sup>1</sup>, ZHONG Donglian<sup>1</sup>, TANG Fubin<sup>1</sup>

(1. Research Institute of Subtropical Forestry, Chinese Academy of Forestry, Hangzhou 311400, China;

2. Testing Center for Food Safety of Fuyang District of Hangzhou, Hangzhou 311400, China)

**Abstract:** The contents of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), 18 polychlorinated biphenyls (PCBs) and 21 organochlorine pesticides (OCPs) in different parts of 135 *Camellia oleifera* samples and corresponding soil from 45 sample points in China were analyzed by GC-MS/MS to clarify the pollution distribution characteristics of persistent organic pollutants (POPs) in *Camellia oleifera*, also the correlations among the main POPs in *Camellia oleifera* seed kernel and *Camellia oleifera* forest soil were analyzed respectively. The results showed that the PAHs pollution of different parts of *Camellia oleifera* fruit and *Camellia oleifera* forest soil were mainly PAHs with low ring such as Nap, Acy, Ace, Fl and etc.; PCBs pollution was very light, the contents were all less than 1 μg/kg; OCPs pollution were mainly Dieldrin, Toxaphene, α-BHC, Endosulfan, Endrin and Aldrin. There was a strong positive correlation between

Fl and Phe in *Camellia oleifera* seed kernel ( $R^2=0.90$ ). Flu and Phe, Chr and BaA, BbF, Bkf, BaP and BaA, PCB138 and InP, PCB180 and BghiP, p,p'-DDE and o,p'-DDT, p,p'-DDD had strong correlation ( $R^2=0.81\sim0.98$ ) in the *Camellia oleifera* forest soil.

收稿日期:2019-12-09;修回日期:2020-04-29

基金项目:中国林科院基本科研业务费专项资金(CAFYBB2017QA006)

作者简介:沈丹玉(1982),女,实验师,硕士,研究方向为食用林产品质量安全(E-mail)danyu\_shen@163.com。

通信作者:汤富彬,研究员(E-mail)tfb22@163.com。

**Key words:** *Camellia oleifera*; persistent organic pollutants(POPs); distribution characteristics; correlation

持久性有机污染物(Persistent organic pollutants, POPs)是一类对人体健康和环境具有严重危害的天然或者人工合成的有机污染物质<sup>[1]</sup>。POPs在环境中表现为疏水性和亲脂性,易于在环境中长期残留并通过食物链累积和放大<sup>[2]</sup>。POPs还具有半挥发性,在环境中极难降解,因此能够在大气环境中长距离迁移<sup>[3]</sup>。POPs具有“三致性”,即致癌、致畸、致突变,已经越来越受到人们的重视<sup>[4]</sup>。2001年5月22日联合国通过了《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》,包括我国在内的90个国家签署通过了该公约。环境、食品中POPs的污染水平、环境行为以及对生态系统和人体健康的危害等已经成为当今环境科学与食品安全研究领域的研究热点<sup>[5-9]</sup>。常见的POPs有多环芳烃(PAHs)、多氯联苯(PCBs)和有机氯农药(OCPs)等。PAHs主要来自人类工业生产和生活等方面,包括原油类在使用或运输过程中的泄漏、焦化过程中的煤炭燃烧、石油等化石燃料的不完全燃烧、农作物秸秆焚烧、薪柴燃烧等<sup>[10]</sup>;PCBs是人工合成的有机物,在工业上用作热载体、绝缘油和润滑油,全世界已生产和应用中的PCBs远超过100万t,其中已有1/4~1/3进入人类环境,造成危害<sup>[11]</sup>;OCPs因杀虫效果显著曾被广泛使用,尽管已经停止生产和使用,但由于其持久性和难降解性,能在环境介质(土壤、沉积物、水体、植被等生物体)中存留数十年或者更长时间,并且通过生物富集<sup>[12]</sup>。

油茶树是中国特有的油料树种。作为我国近年来大力发展的大宗油料树种,油茶产业发展迅速,到2019年5月油茶种植面积达436.7万hm<sup>2</sup>,比2012年增加30%,油茶籽油年产量从50万t提高到60万t,产值近千亿元<sup>[13]</sup>。POPs大多脂溶性非常高,因此油茶有可能受到POPs的污染。研究油茶的POPs污染分布是对油茶籽和油茶籽油进行质量安全评价的前提。目前对油茶籽的研究主要集中的一种或几种POPs的测定<sup>[14]</sup>,至今未见对油茶籽及其产地POPs进行系统研究的报道,且林业行业标准LY/T 2033—2012《油茶籽》也未对多环芳烃、多氯联苯和有机氯等持久性有机污染物作出限量要求。本研究明确了湖南、江西、浙江主产区45个采样点55种POPs在油茶林土壤、油茶果不同部位中的分

布特征,有利于推动油茶质量安全研究,可为重点污染区污染控制提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

#### 1.1.1 原料与试剂

135批油茶果(1.5 kg/批)及对应的产地土壤样品(1 kg/批),2017年10月下旬采集自湖南、江西、浙江三省(油茶种植面积和产量占全国60%以上)15个市45个采样点(见表1)。

表1 油茶和产地土壤采样点分布

编号	湖南省	编号	江西省	编号	浙江省
1	茶陵	16	婺源	31	仙居
2	攸县	17	上饶	32	天台
3	醴陵	18	玉山	33	三门
4	衡阳	19	青原	34	常山
5	常宁	20	遂川	35	江山
6	衡东	21	吉州	36	衢县
7	邵阳	22	袁州	37	大同
8	邵东	23	万载	38	李家
9	绥宁	24	丰城	39	航头
10	会同	25	乐安	40	武义
11	中方	26	崇仁	41	磐安
12	洪江	27	临川	42	婺城
13	桃源	28	宁都	43	青田
14	鼎城	29	于都	44	缙云
15	汉寿	30	上犹	45	莲都

16种多环芳烃标准品,美国O2Si公司;18种多氯联苯标准品,美国AccuStandard公司;21种有机氯标准品和环氧七氯内标,国家标准物质研究中心。乙腈、正己烷,色谱纯,美国Fisher Technologies公司;氯化钠,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;无水MgSO<sub>4</sub>(60~150目),德国CNW公司;N-丙基二乙胺(PSA,45 μm),上海月旭公司。

#### 1.1.2 仪器与设备

7000B QQQ气相色谱-三重四极杆串联质谱仪,美国Agilent公司;JYL-C022E食品料理机;T18高速均质机,德国IKA公司;Biofuge Stratos冷冻离心机,美国Thermo公司;HCG-24A氮吹浓缩仪;DMT2500多管旋涡混合仪;CPA225D分析天平,德国Sartorius公司。

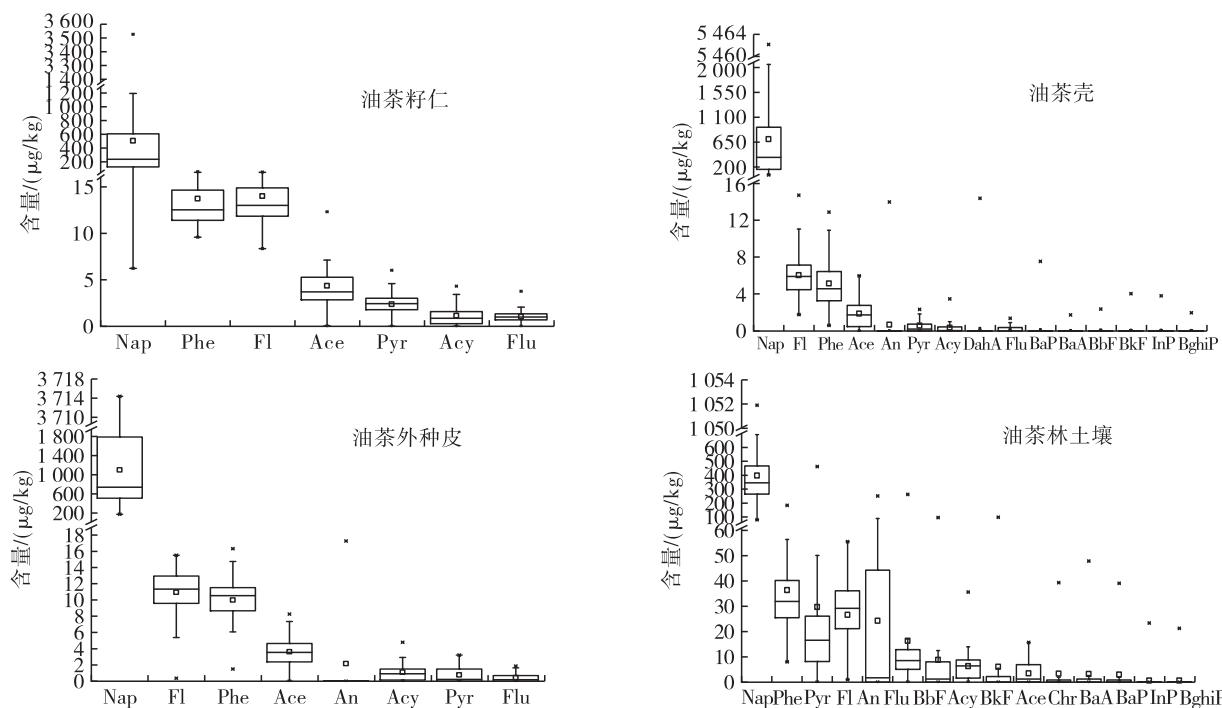
## 1.2 试验方法

### 1.2.1 样品制备

油茶果的外种皮、壳、仁分离后分别用食品料理机粉碎，-20℃贮藏。油茶林土壤去掉石子、树叶、树枝等杂物，自然风干后研磨过0.25 mm筛。

### 1.2.2 样品提取与净化

在前期研究方法<sup>[15]</sup>的基础上稍作改进。分别称取粉碎的油茶籽仁、油茶外种皮和油茶壳样品10.00 g于50 mL离心管中，加入25 mL乙腈均质1 min，加入2 g NaCl盐析，2 500 r/min多管旋涡混合2 min，5 000 r/min离心5 min。称取研磨过筛后的土壤样品10.00 g于50 mL离心管中，加入25 mL丙酮-正己烷(体积比1:1)超声10 min，2 500 r/min多管旋涡混合2 min，5 000 r/min离心5 min。分别取上清液5 mL于已加300 mg无水MgSO<sub>4</sub>+100 mg C18+100 mg PSA的10 mL离心管中，2 500 r/min多管旋涡混合2 min，10 000 r/min离心5 min。分别转移2.5 mL净化上清液于40℃下氮气



注：箱体上下两端为四分位数，箱体内部的横线为中位数，箱体外的上下两道线分别为最大值和最小值，小方框为平均值，叉为极端值；图中未出现的PAHs为未检出。下同。

图1 油茶籽仁、油茶壳、油茶外种皮和油茶林土壤中多环芳烃分布

由图1可知，整体上油茶籽仁、油茶壳、油茶外种皮和油茶林土壤中萘(Nap)、苊烯(Acy)、苊嵌戊烷(Ace)、荧蒽(Fl)、菲(Phe)、蒽(An)、芴(Flu)、芘(Pyr)等低环PAHs(除了Pyr含4个苯环，其他含2~3个苯环)污染较为明显，苯并(a)蒽(BaA)、䓛(Chr)、苯并(b)荧蒽(BbF)、苯并(k)荧蒽(BkF)、

吹干，用1 mL正己烷定容，加10 μL环氧七氯内标，混匀后过0.22 μm有机膜，待GC-MS/MS测定。

### 1.2.3 GC-MS/MS测定

GC条件：HP-5MS毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm)；升温程序为初始温度70℃保持2 min，以25℃/min升温到150℃，再以3℃/min升温到200℃，最后以8℃/min升温到280℃并保持5 min；进样口温度280℃；载气为高纯氦气(99.999%)，流速2.4 mL/min；不分流进样，进样量1.0 μL。

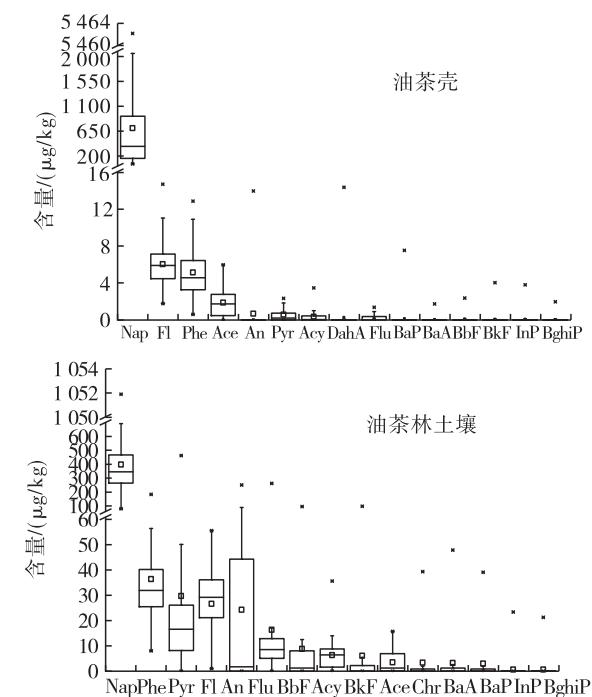
MS条件：电子轰击(EI)离子源，电离能量70 eV，离子源温度230℃，四极杆温度150℃，传输线温度280℃，溶剂延迟5 min，灯丝电流100 μA，MRM多反应监测模式。

采用内标法定量。

## 2 结果与分析

### 2.1 油茶POPs污染水平

#### 2.1.1 多环芳烃污染水平(见图1)



苯并(a)芘(BaP)、茚并(1,2,3-cd)芘(InP)、二苯并(a,h)蒽(DahA)、苯并(g,h,i)芘(BghiP)等中高环PAHs(含4~6个苯环)污染程度较轻。Nap含量分布为油茶外种皮(1 109.43 μg/kg)>油茶壳(703.57 μg/kg)>油茶籽仁(566.26 μg/kg)>油茶林土壤(394.06 μg/kg)；Pyr在油茶林土壤中含量

为 $30.29 \mu\text{g}/\text{kg}$ , 在油茶籽仁、油茶壳、油茶外种皮中分别为 $2.35$ 、 $0.57$ 、 $0.76 \mu\text{g}/\text{kg}$ ; An 在油茶林土壤中含量为 $24.7 \mu\text{g}/\text{kg}$ , 在油茶壳、油茶外种皮中含量分别为 $0.66$ 、 $2.15 \mu\text{g}/\text{kg}$ , 油茶籽仁中不含有 An, 表明油茶籽仁不易吸附 An。油茶籽仁、油茶壳和油茶外种皮 Phe 和 Fl 的含量分别为油茶林土壤中的 $35\%$ 、 $13\%$ 、 $25\%$  和 $52\%$ 、 $22\%$ 、 $41\%$ ; 油茶籽仁、油茶外种皮和油茶壳 Ace 分别为油茶林土壤中的

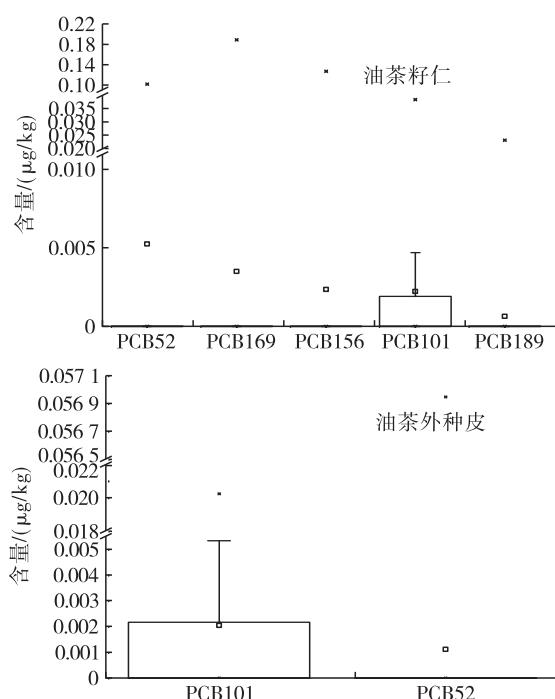


图 2 油茶籽仁、油茶壳、油茶外种皮和油茶林土壤中多氯联苯分布

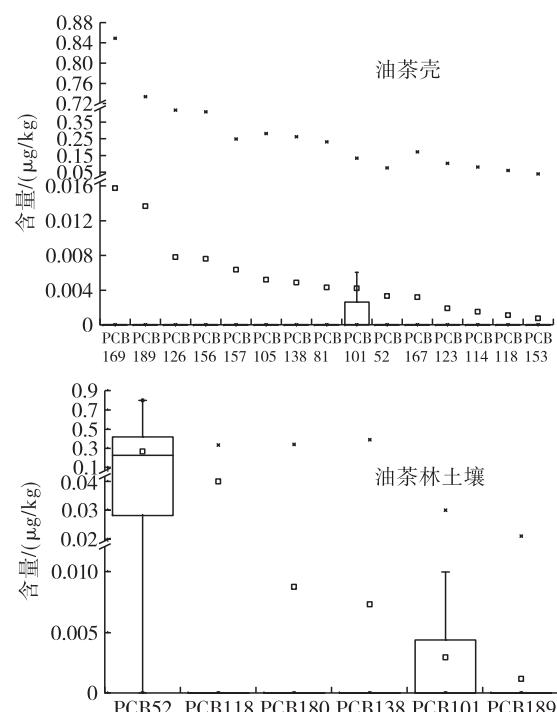
由图 2 可以看出, 油茶果和油茶林土壤多氯联苯污染程度很轻, 含量均在 $1 \mu\text{g}/\text{kg}$ 以下。主要的多氯联苯污染为 PCB52 和 PCB101, 二者在油茶林土壤、油茶籽仁、油茶壳和油茶外种皮含量分别为 $0.26$ 、 $0.0052$ 、 $0.0033$ 、 $0.0011 \mu\text{g}/\text{kg}$  和 $0.0029$ 、 $0.0022$ 、 $0.0042$ 、 $0.0020 \mu\text{g}/\text{kg}$ ; 油茶籽仁、油茶壳和油茶外种皮 PCB52 分别为油茶林土壤中的 $2\%$ 、 $1.27\%$  和 $0.42\%$ ; 油茶壳、油茶籽仁和油茶外种皮中 PCB101 分别为油茶林土壤中的 $1.45$  倍、 $76\%$  和 $69\%$ 。整体看, 油茶不易对多氯联苯进行吸附富集。多氯联苯的化学性质非常稳定, 很难在自然界分解, 能够在生物体脂肪中富集。油茶籽中测到的微量多氯联苯, 推测主要来自于历史上电子垃圾拆解对产地土壤的污染和大气、水体的迁移。

### 2.1.3 有机氯污染水平(见图3)

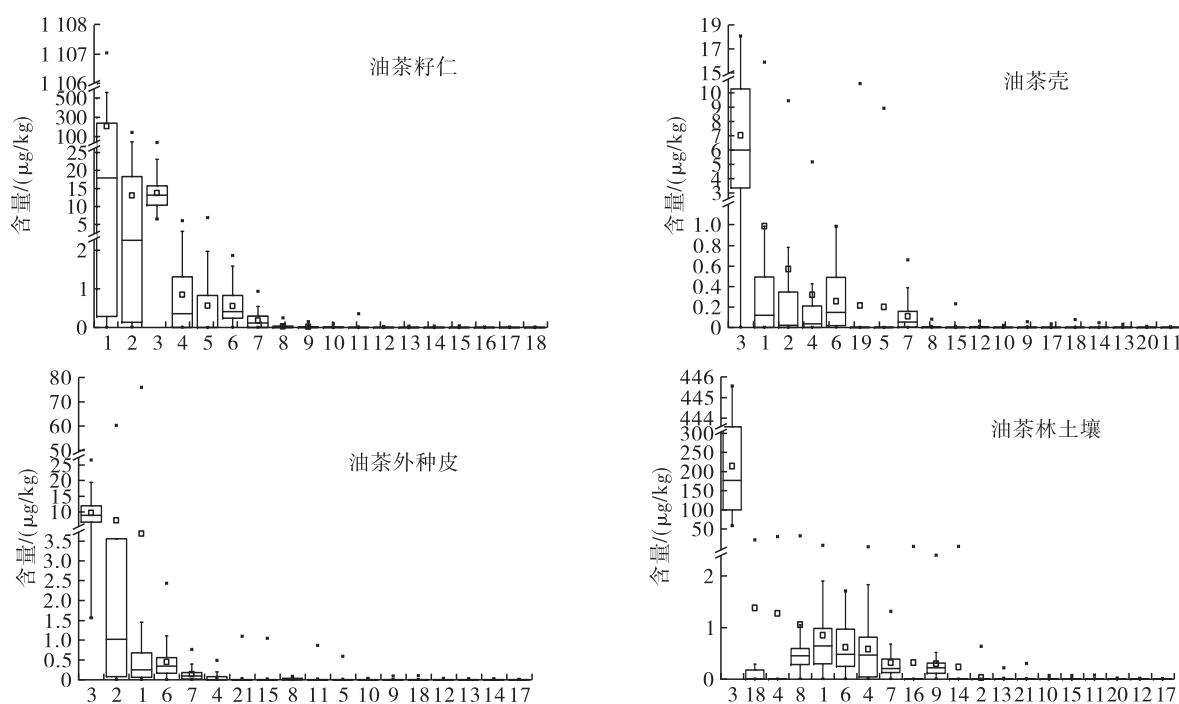
由图 3 可以看出, 油茶果和油茶林土壤有机氯污染主要为狄氏剂(Dieldrin)、毒杀芬(Toxaphene)、 $\alpha$ -

$1.23$ 、 $1.02$  倍和 $53\%$ 。苯环数在 $2\sim3$  的低环 PAHs 由于蒸气压较高, 主要分布在气相中;  $5\sim6$  个苯环的 PAHs 蒸气压较低, 主要吸附在固体颗粒物上;  $3\sim4$  个苯环的 PAHs 在气相和固相中均有分布。由多环芳烃的性质和在油茶、土壤中的分布情况, 推测油茶籽中测到的低环 PAHs 主要来自空气, 中高环 PAHs 主要来自土壤。

### 2.1.2 多氯联苯污染水平(见图2)



六六六( $\alpha$ -BHC)、 $\beta$ -硫丹( $\beta$ -Endosulfan)、 $\alpha$ -硫丹( $\alpha$ -Endosulfan)、异狄氏剂(Endrin)和艾氏剂(Aldrin)。油茶籽仁中狄氏剂平均含量为 $204.88 \mu\text{g}/\text{kg}$ , 远高于油茶林土壤、油茶壳和油茶外种皮中狄氏剂污染水平( $0.85\sim3.69 \mu\text{g}/\text{kg}$ ); 油茶林土壤毒杀芬污染水平较高, 为 $214.45 \mu\text{g}/\text{kg}$ , 油茶籽仁、油茶壳和油茶外种皮中毒杀芬含量为 $7.03\sim13.75 \mu\text{g}/\text{kg}$ , 油茶籽仁、油茶壳和油茶外种皮毒杀芬仅为土壤中的 $3.28\%\sim6.41\%$ ; 油茶林土壤  $\alpha$ -六六六含量仅有 $0.026 \mu\text{g}/\text{kg}$ , 而油茶籽仁、油茶壳和油茶外种皮中为 $0.57\sim13.05 \mu\text{g}/\text{kg}$ , 表明油茶容易对  $\alpha$ -六六六进行累积富集。虽然在 20 世纪 90 年代六六六已经被禁用, 但是目前环境、植物、生物体中仍可检测到 BHCs 的存在, 说明了其结构稳定, 不容易降解。油茶籽中  $\alpha$ -六六六高于土壤, 而  $\gamma$ -六六六( $\gamma$ -BHC)低于土壤, 可认为近期没有六六六的使用,  $\alpha$ -六六六来源于历史上 BHCs 残留的降解。



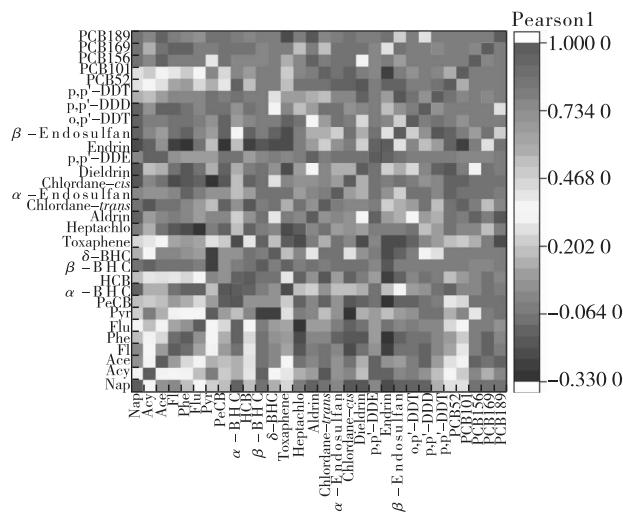
注:1. Dieldrin;2.  $\alpha$ -BHC;3. Toxaphene;4.  $\beta$ -Endosulfan;5.  $\alpha$ -Endosulfan;6. Endrin;7. Aldrin;8. HCB;9. PeCB;10. Chlordane - trans;11.  $\beta$ -BHC;12. Chlordane - cis;13. p, p' - DDT;14. o, p' - DDT;15.  $\delta$ -BHC;16. p, p' - DDD;17. Heptachlo;18. p, p' - DDE;19. Kepone;20. Mirex;21.  $\gamma$ -BHC。

图3 油茶籽仁、油茶壳、油茶外种皮和油茶林土壤中有机氯分布

## 2.2 油茶 POPs 相关性分析

### 2.2.1 油茶籽仁 POPs 相关性

对油茶籽仁中各 POPs 进行相关性分析,热图见图 4。



注:部分未检出的 POPs 不进行分析。下同。

图4 油茶籽仁持久性有机污染物热图

由图 4 可以看出:多环芳烃中荧蒽(Fl)与菲(Phe)皮尔森相关性系数为 0.90,萘(Nap)与 Fl、苊(Ace)嵌戊烷(Acy)相关性系数分别为 0.75 和 0.73,Phe 与 荘(Flu)相关性系数为 0.73,Fl 与 Ace、Flu 相关性系数分别为 0.66 和 0.63;多氯联苯之间没有

显著相关性,其中 PCB52 与 Phe、Fl 相关性系数分别为 0.65 和 0.62,PCB101 与 六氯苯 HCB 相关性系数为 0.66;有机氯中五氯 PeCB 与 六氯苯 HCB 相关性系数为 0.70,毒杀芬与 Phe、Flu、Fl 相关性系数在 0.61 ~ 0.69,五氯 PeCB 与 Phe 相关性系数为 0.60。

### 2.2.2 油茶林土壤 POPs 相关性

对油茶林土壤中各 POPs 进行相关性分析,热图见图 5。

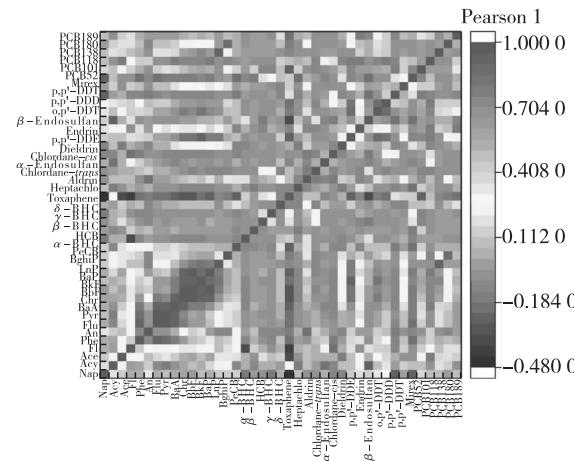


图5 油茶林土壤持久性有机污染物热图

由图 5 可以看出:多环芳烃之间,Flu 与 Phe 相关系数为 0.92,Chr 与 BaA、BbF、BkF, BaA 与 BaP 之间具有强正相关( $R^2 = 0.91 \sim 0.98$ ),表明油茶林

土壤中这些多环芳烃污染程度存在极大的相关性；多氯联苯中 PCB138、PCB180 分别与多环芳烃中 InP、BghiP 具有相关性，相关系数分别为 0.93 和 0.87；有机氯中六氯苯 HCB 与七氯 Heptachlor 相关系数为 0.76，*p,p'*-DDE 与 *o,p'*-DDT、*p,p'*-DDD 相关系数分别为 0.89 和 0.81，与多环芳烃中 BkF 具有强正相关( $R^2 = 0.91$ )。

### 3 结 论

对湖南、江西、浙江三省主产区 45 个采样点 135 批油茶果和对应土壤进行油茶籽仁、油茶壳、油茶外种皮和油茶林土壤 POPs 分析。结果发现：油茶果各部位及油茶林土壤中多环芳烃污染以 Nap、Acy、Ace、Fl、Flu 等低环 PAHs 为主，因此油茶林附近应注意杜绝森林野火和废物焚烧，使油茶籽中的低环多环芳烃污染程度降低；多氯联苯污染均在  $1 \mu\text{g}/\text{kg}$  以下；有机氯污染主要为狄氏剂、毒杀芬和  $\alpha$ -六六六、硫丹、异狄氏剂和艾氏剂，油茶籽仁容易吸附和富集狄氏剂和  $\alpha$ -六六六，油茶林应减少狄氏剂等的施用。相关性分析发现，皮尔森相关系数( $R^2$ )大于 0.6 的 POPs 在油茶籽仁中可能存在协同累积作用，有待后续研究进行验证。

### 参考文献：

- [1] VLADIMÍR K, TOMÁŠ O, ROMAN G. Background level of pops in ground water assessed on chemical and toxicity analysis of exposed semipermeable membrane devices [J]. Soil Water Res, 2009, 2: 1–14.
- [2] HUNG H, KATSOYIANNIS A A, GUARDANS R. Ten years of global monitoring under the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs): trends, sources and transport modelling [J]. Environ Pollut, 2016, 2017: 1–3.
- [3] REN J, WANG X P, GONG P, et al. Characterization of Tibetan soil as a source or sink of atmospheric persistent organic pollutants: seasonal shift and impact of global warming [J]. Environ Sci Technol, 2019, 53(7): 3589–3598.
- [4] GROVA N, SCHROEDER H, OLIVIER J L, et al. Epigenetic and neurological impairments associated with early life exposure to persistent organic pollutants [J]. Int J Genomics, 2019, 2019(8489): 1–19.
- [5] BROWN T M, MACDONALD R W, DCG M, et al. The distribution and trends of persistent organic pollutants and mercury in marine mammals from Canada's Eastern Arctic [J]. Sci Total Environ, 2018, 618: 500–517.
- [6] LEE Y M, KIM K S, JACOBS D R, et al. Persistent organic pollutants in adipose tissue should be considered in obesity research [J]. Obes Rev, 2016, 18(2): 129–139.
- [7] FLORES-RAMÍREZ R, ESPINOSA-REYES G, CILIA-LÓPEZ V G, et al. Application of focused ultrasound-assisted extraction for the quantification of persistent organic pollutions in liver tissue of giant toad (*Rhinella marina*) [J]. Bull Environ Contam Toxicol, 2017, 98(2): 204–211.
- [8] JANSEN A, POLDER A, MÜLLER M H B, et al. Increased levels of persistent organic pollutants in serum one year after a great weight loss in humans: are the levels exceeding health based guideline values? [J]. Sci Total Environ, 2018, 622: 1317–1326.
- [9] TAMPIERI F, GIARDINA A, BOSI F J, et al. Removal of persistent organic pollutants from water using a newly developed atmospheric plasma reactor [J]. Plasma Process Polym, 2018, 15(6): 1–12.
- [10] CHENG Y N, ZHANG F, ZHANG J Q, et al. Accumulation characteristics and potential risk of PAHs in vegetable system grow in home garden under straw burning condition in Jilin, Northeast China [J]. Ecotox Environ Safe, 2018, 162: 647–654.
- [11] MITRA S, CORSOLINI S, POZO K, et al. Characterization, source identification and risk associated with polycyclic aromatic and chlorinated organic contaminants (PAHs, PCBs, PCBzs and OCPs) in the surface sediments of Hooghly estuary, India [J]. Chemosphere, 2019, 221: 154–165.
- [12] YU H Y, LIU Y F, SHU X Q, et al. Assessment of the spatial distribution of organochlorine pesticides (OCPs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in urban soil of China [J]. Chemosphere, 2020, 243: 125392.
- [13] 国家林业和草原局政府网 (2019). 中国油茶, 从千亿级向万亿级迈进 [EB/OL]. [2019-12-01]. <http://www.forestry.gov.cn/2019-06-04>.
- [14] 莫润宏, 汤富彬, 丁明, 等. 石油醚浸出-皂化净化-高效液相色谱法测定油茶籽油中的苯并( $\alpha$ )芘的研究 [J]. 湖南农业科学, 2012(13): 108–109, 113.
- [15] 沈丹玉, 袁新跃, 张延平, 等. 多管漩涡混合-气相色谱-三重四极杆质谱测定油茶籽中 18 种多氯联苯 [J]. 色谱, 2017, 35(11): 1171–1176.